

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. August 2005 (04.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/070895 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07D 221/18**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/000378

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Januar 2005 (15.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 003 734.5 23. Januar 2004 (23.01.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE). **MAX-PLANCK-**

GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V. [DE/DE]; Hofgartenstr. 8, 80539 München (DE).

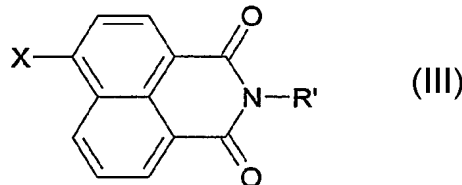
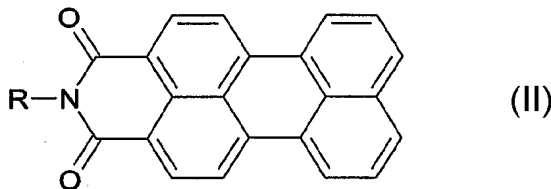
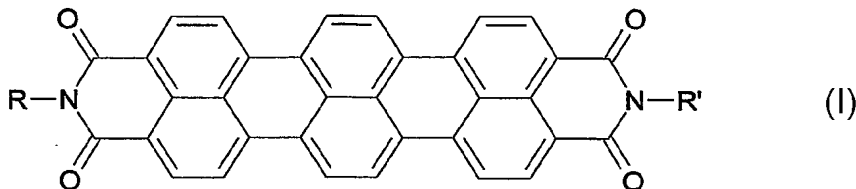
(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KÖNEMANN, Martin** [DE/DE]; Eschkopfstr.5, 68163 Mannheim (DE). **BÖHM, Arno** [DE/DE]; Kirchwaldstrasse 75, 68305 Mannheim (DE). **HELFER, Willi** [DE/DE]; Hauptstr.122, 67159 Friedelsheim (DE). **ROMEIS, Jürgen** [DE/DE]; Berner Weg 28, 67069 Ludwigshafen (DE). **QU, Jianqiang** [CN/DE]; Bürgermeister-Fuchs-Str. 9, 68169 Mannheim (DE). **MÜLLEN, Klaus** [DE/DE]; Geisbergstr. 139, 50939 Köln (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF TERYLENE-3,4:11,12-TETRACARBOXYDIIMIDES BY DIRECT SYNTHESIS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TERRYLEN-3,4:11,12-TETRACARBONSÄUREDIIIMIDEN DURCH DIREKTSYNTHESE



(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of terylene-3,4:11,12-tetracarboxydiimides (I) in which the variables have the following meanings: R, R' independently = H, optionally substituted alkyl or cycloalkyl, aryl or heteroaryl, R¹ = H or alkyl; R² = H, alkyl, optionally substituted aryl or heteroaryl, whereby a perylene-3,4-dicarboxydiimide (II) is reacted with a naphthalene-1,8-dicarboxydiimide (III), where X = H, bromine or chlorine, in the presence of a base-stable, high boiling organic solvent and an alkali or alkaline earth metal base.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimiden (I) mit folgender Bedeutung der Variablen: R, R' unabhängig voneinander Wasserstoff; gewünschtenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl; R¹ Wasserstoff oder Alkyl; R² Wasserstoff; Alkyl; gewünschtenfalls substituiertes Aryl oder Hetaryl, indem man ein Perylen-3,4-dicarbonsäureimid (II) in Gegenwart eines basenstabilen, hochsiedenden, organischen Lösungsmittels und einer alkali- oder erdalkalimetallhaltigen Base mit einem Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (III) in der X Wasserstoff, Brom oder Chlor bedeutet, umsetzt.

WO 2005/070895 A1



(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,

ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

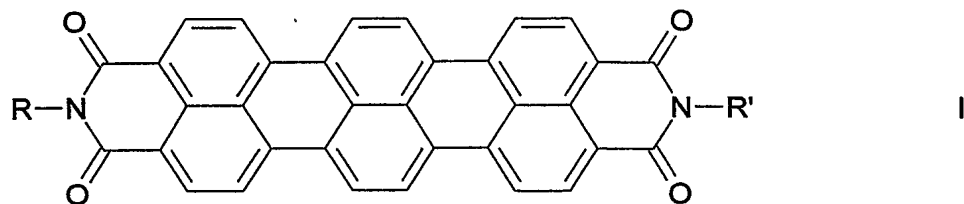
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Herstellung von Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimiden durch Direktsynthese

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimiden der allgemeinen Formel I



10

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- R, R' unabhängig voneinander Wasserstoff;
 C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen
 15 -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch
 Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, Aryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substitu-
 tiert sein kann, und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-
 gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und a-
 romatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
 20 C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppie-
 rungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen und/oder das durch C₁-C₆-Alkyl
 ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
 Aryl oder Hetaryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, Halogen,
 -CONHR² und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl,
 25 C₁-C₆-Alkoxy oder Cyano substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substitu-
 tiert sein kann;
 R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;
 R² Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₆-Alkyl,
 C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Carboxy oder Cyano substituiert sein kann.

30

Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimide eignen sich bekanntermaßen als Pigmente und Fluoreszenzfarbstoffe mit Absorption im langwellig roten und Fluoreszenzemission im langwellig roten bis nahinfraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums.

- 35 In Chem. Eur. J. 3, S. 219 - 225 (1997) ist ein Verfahren zu ihrer Herstellung beschrie-
 ben, das von 5-Bromacenaphthenchinon ausgeht und eine Vielzahl von Reaktions-
 schritten umfaßt: Ketalisierung, Überführung in eine Boronsäure, Umsetzung mit einem
 9-Bromperylene-3,4-dicarbonsäureimid in einer Suzuki-Kupplungsreaktion zu einem 9-
 (4-Acenaphthochinonyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid, Oxidation zum Tetracarbonsäu-

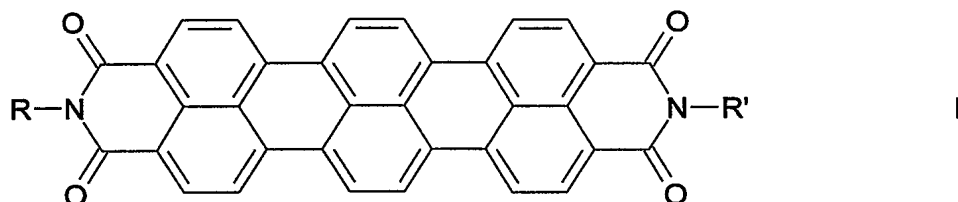
reimidanhydrid, Imidierung zum Diimid und Cyclodehydrierung zum Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid.

5 N,N'-Dialkylsubstituierte Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimide sind gemäß Heterocycles 56, S. 331 - 340 (2002) zugänglich, indem ein N-Alkyl-9-bromperylene-3,4-dicarbonsäureimid zum 9-Tributylzinnderivat umgesetzt wird, das dann mit einem N-Alkyl-4-Halogennaphthalin-1,8-dicarbonsäureimid zum entsprechenden 9-(4-Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid)perylene-3,4-dicarbonsäureimid gekuppelt wird, aus dem
10 wiederum durch Cyclodehydrierung das Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid hergestellt wird.

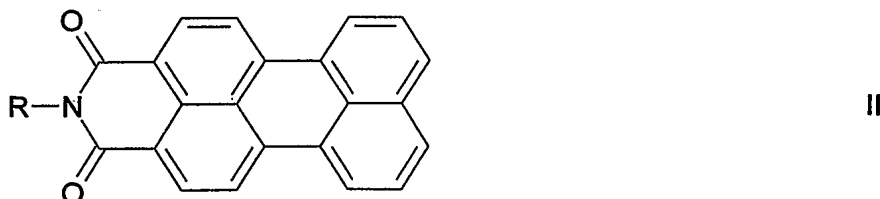
15 Die bekannten Herstellungsverfahren haben eine Reihe von Nachteilen: Es werden toxische Zinnverbindungen und/oder starke Basen in großen Mengen eingesetzt, die Reaktionszeiten sind sehr lang, und/oder die Gesamtausbeute liegt bei unter 50%.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, diesen Nachteilen abzuweichen und ein Verfahren bereitzustellen, das die Herstellung von Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimiden auf vorteilhafte, wirtschaftliche Weise ermöglicht.

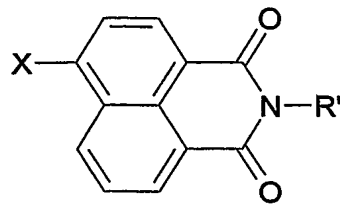
20 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimiden der allgemeinen Formel I



25 in der die Variablen die eingangs angegebene Bedeutung haben, gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Perylen-3,4-dicarbonsäureimid der allgemeinen Formel II



30 in Gegenwart eines basenstabilen, hochsiedenden, organischen Lösungsmittels und einer alkali- oder erdalkalimetallhaltigen Base mit einem Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid der allgemeinen Formel III



III

in der X Wasserstoff, Brom oder Chlor bedeutet, umgesetzt.

- 5 Alle in den Formeln I bis III auftretenden Alkylgruppen können geradkettig oder verzweigt sein. Wenn die Alkylgruppen substituiert sind, tragen sie in der Regel 1 oder 2 Substituenten.

- 10 Cycloalkylgruppen und aromatische Reste, die substituiert sind, können im allgemeinen bis zu 3, bevorzugt 1 oder 2, der genannten Substituenten aufweisen.

Als Beispiele für geeignete Reste R, R', R¹, R² und R³ (bzw. für deren Substituenten) seien im einzelnen genannt:

- 15 Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl (die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen
20 und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen);

- Methoxymethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- und 3-Methoxypropyl, 2- und 3-Ethoxypropyl, 2- und 3-Propoxypropyl, 2- und 3-Butoxypropyl, 2- und 4-Methoxybutyl, 2- und 4-Ethoxybutyl, 2- und 4-Propoxy-
25 butyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- und 4-Butoxybutyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9-Trioxadodecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl;

- 30 Methylthiomethyl, 2-Methylthioethyl, 2-Ethylthioethyl, 2-Propylthioethyl, 2-Isopropylthioethyl, 2-Butylthioethyl, 2- und 3-Methylthiopropyl, 2- und 3-Ethylthiopropyl, 2- und 3-Propylthiopropyl, 2- und 3-Butylthiopropyl, 2- und 4-Methylthiobutyl, 2- und 4-Ethylthiobutyl, 2- und 4-Propylthiobutyl, 3,6-Dithiaheptyl, 3,6-Dithiaoctyl, 4,8-Dithianonyl, 3,7-Dithiaoctyl, 3,7-Dithianonyl, 2- und 4-Butylthiobutyl, 4,8-Dithiadecyl, 3,6,9-Trithiadecyl,
35 3,6,9-Trithiaundecyl, 3,6,9-Trithiadodecyl, 3,6,9,12-Tetrathiatridecyl und 3,6,9,12-Tetrathiatetradecyl;

2-Monomethyl- und 2-Monoethylaminoethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2- und 3- Dimethylaminopropyl, 3-Monoisopropylaminopropyl, 2- und 4-Monopropylaminobutyl, 2- und 4-Dimethylaminobutyl, 6-Methyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Diazaoctyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaoctyl, 9-Methyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Triazaundecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazaundecyl, 12-Methyl-3,6,9,12-tetraazatridecyl und 3,6,9,12-Tetramethyl-3,6,9,12-tetraazatridecyl;

Propan-2-on-1-yl, Butan-3-on-1-yl, Butan-3-on-2-yl und 2-Ethylpentan-3-on-1-yl;

2-Methylsulfonylethyl, 2-Ethylsulfonylethyl, 2-Propylsulfonylethyl, 2-Isopropylsulfonylethyl, 2-Butylsulfonylethyl, 2- und 3-Methylsulfonylpropyl, 2- und 3-Ethylsulfonylpropyl, 2- und 3-Propylsulfonylpropyl, 2- und 3-Butylsulfonylpropyl, 2- und 4-Methylsulfonylbutyl, 2- und 4-Ethylsulfonylbutyl, 2- und 4-Propylsulfonylbutyl und 4-Butylsulfonylbutyl;

Cyanomethyl, 2-Cyanoethyl, 3-Cyanopropyl, 2-Methyl-3-ethyl-3-cyanopropyl, 7-Cyano-7-ethylheptyl und 4,7-Dimethyl-7-cyanoheptyl;

Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Neopentoxy, tert.-Pentoxy und Hexoxy;

Carbamoyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, Propylaminocarbonyl, Butylaminocarbonyl, Pentylaminocarbonyl, Hexylaminocarbonyl, Heptylaminocarbonyl, Octylaminocarbonyl, Nonylaminocarbonyl, Decylaminocarbonyl und Phenylaminocarbonyl;

Chlor, Brom und Iod;

Phenylazo, 2-Naphthylazo, 2-Pyridylazo und 2-Pyrimidylazo;

Phenyl, 1- und 2-Naphthyl, 2- und 3-Pyrryl, 2-, 3- und 4-Pyridyl, 2-, 4- und 5-Pyrimidyl, 3-, 4- und 5-Pyrazolyl, 2-, 4- und 5-Imidazolyl, 2-, 4- und 5-Thiazolyl, 3-(1,2,4-Triazol), 2-(1,3,5-Triazol), 6-Chinaldyl, 3-, 5-, 6- und 8-Chinoliny, 2-Benzoxazolyl, 2-Benzothiazolyl, 5-Benzothiadiazolyl, 2- und 5-Benzimidazolyl und 1- und 5- Isochinolyl;

2-, 3- und 4-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- und 4-Ethylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethylphenyl, 2,4,6-Triethylphenyl, 2-, 3- und 4-Propylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dipropylphenyl, 2,4,6-Tripropylphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropylphenyl, 2,4,6-Triisopropylphenyl, 2-, 3- und 4-Butylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dibutylphenyl, 2,4,6-Tributylphenyl, 2-, 3- und 4-Isobutylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisobutylphenyl, 2,4,6-Triisobutylphenyl, 2-, 3- und 4-sec.-Butylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Di-sec.-butylphenyl und 2,4,6-Tri-sec.-butyl-

phenyl, 2-, 3- und 4-tert.-Butylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Di-tert.-butylphenyl, 2,4,6-Tri-tert.-butylphenyl; 2-, 3- und 4-Methoxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4,6-Trimethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Ethoxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethoxyphenyl, 2,4,6-Triethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Propoxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dipropoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropoxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropoxyphenyl und 2-, 3- und 4-Butoxyphenyl; 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, und 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dichlorphenyl; 2-, 3- und 4-Hydroxyphenyl und 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dihydroxyphenyl; 2-, 3- und 4-Cyanophenyl; 3- und 4-Carboxyphenyl; 3- und 4-Carboxamidophenyl, 3- und 4-N-Methylcarboxamidophenyl und 3- und 4-N-Ethylcarboxamidophenyl; 3- und 4-Acetylaminophenyl, 3- und 4-Propionylaminophenyl und 3- und 4-Butyrylaminophenyl; 3- und 4-N-Phenylaminophenyl, 3- und 4-N-(o-Tolyl)aminophenyl, 3- und 4-N-(m-Tolyl)aminophenyl und 3- und 4-N-(p-Tolyl)aminophenyl; 3- und 4-(2-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(3-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(4-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(2-Pyrimidyl)aminophenyl und 4-(4-Pyrimidyl)-aminophenyl;

4-Phenylazophenyl, 4-(1-Naphthylazo)phenyl, 4-(2-Naphthylazo)phenyl, 4-(4-Naphthylazo)phenyl, 4-(2-Pyridylazo)phenyl, 4-(3-Pyridylazo)phenyl, 4-(4-Pyridylazo)phenyl, 4-(2-Pyrimidylazo)phenyl, 4-(4-Pyrimidylazo)phenyl und 4-(5-Pyrimidylazo)phenyl;

Cyclopentyl, 2- und 3-Methylcyclopentyl, 2- und 3-Ethylcyclopentyl, Cyclohexyl, 2-, 3- und 4-Methylcyclohexyl, 2-, 3- und 4-Ethylcyclohexyl, 3- und 4-Propylcyclohexyl, 3- und 4-Isopropylcyclohexyl, 3- und 4-Butylcyclohexyl, 3- und 4-sec.-Butylcyclohexyl, 3- und 4-tert.-Butylcyclohexyl, Cycloheptyl, 2-, 3- und 4-Methylcycloheptyl, 2-, 3- und 4-Ethylcycloheptyl, 3- und 4-Propylcycloheptyl, 3- und 4-Isopropylcycloheptyl, 3- und 4-Butylcycloheptyl, 3- und 4-sec.-Butylcycloheptyl, 3- und 4-tert.-Butylcycloheptyl, Cyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Methylcyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Ethylcyclooctyl, 3-, 4- und 5-Propylcyclooctyl, 2-Dioxanyl, 4-Morpholiny, 2- und 3-Tetrahydrofuryl, 1-, 2- und 3-Pyrrolidiny und 1-, 2-, 3- und 4-Piperidyl.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimide I durch Umsetzung eines Perylen-3,4-dicarbonsäureimids II mit einem Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid III in einem Schritt hergestellt werden.

Die erfindungsgemäße Umsetzung wird in Gegenwart eines basenstabilen, hochsiedenden, organischen Lösungsmittels und einer Alkalimetallbase durchgeführt.

Als Edukt kann dabei sowohl in 4-Position halogeniertes, also chloriertes oder bromiertes, als auch nichthalogeniertes Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid III eingesetzt werden.

Wird nichthalogeniertes Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid III verwendet, so empfiehlt es sich in der Regel, die Umsetzung bei verschärften Reaktionsbedingungen vorzunehmen, d.h. größere Überschüsse an Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid III und zusätzlich zu einer starken alkalimetallhaltigen Base eine stickstoffhaltige Hilfsbase sowie polar-aprotische Lösungsmittel einzusetzen.

Dementsprechend beträgt das Molverhältnis von Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid III zu Perylen-3,4-dicarbonsäureimid II bei Verwendung von halogeniertem Edukt III (X: Chlor oder Brom) üblicherweise 4 bis 1 : 1 und bevorzugt 2 bis 1 : 1, während es bei nichthalogeniertem Edukt III im allgemeinen bei 8 bis 1 : 1 und vorzugsweise bei 6 bis 2 : 1 liegt.

Als Lösungsmittel sind grundsätzlich alle unter den Reaktionsbedingungen gegen Basen stabilen, hochsiedenden (Siedepunkt > 100°C und oberhalb der gewählten Reaktionstemperatur) Lösungsmittel geeignet, in denen sich die Perylen-3,4-dicarbonsäureimide II und die Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimide III bei Reaktionstemperatur vollständig und die verwendeten Basen zumindest partiell lösen, so daß weitgehend homogene Reaktionsbedingungen vorliegen. Besonders geeignet sind unpolar-aprotische und polar-aprotische Lösungsmittel, wobei unpolar-aprotische Lösungsmittel und auf Ethern basierende aprotische Lösungsmittel bei Einsatz von halogenierten Edukten III und die polar-aprotischen Lösungsmittel bei Einsatz von nichthalogenierten Edukten III bevorzugt sind. Es können aber auch protische Lösungsmittel, vorzugsweise solche, die Amino- und Hydroxyfunktionen aufweisen, eingesetzt werden. Selbstverständlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden.

Beispiele für besonders geeignete unpolar-aprotische Lösungsmittel sind bei > 100°C siedende Lösungsmittel aus den folgenden Gruppen: Aliphaten (insbesondere C₈-C₁₈-Alkane), unsubstituierte, alkylsubstituierte und kondensierte Cycloaliphaten (insbesondere unsubstituierte C₇-C₁₀-Cycloalkane, C₆-C₈-Cycloalkane, die durch ein bis drei C₁-C₆-Alkylgruppen substituiert sind, polycyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 10 bis 18 C-Atomen), alkyl- und cycloalkylsubstituierte Aromaten (insbesondere Benzol, das durch ein bis drei C₁-C₆-Alkylgruppen oder einen C₅-C₈-Cycloalkylrest substituiert ist) und kondensierte Aromaten, die alkylsubstituiert und/oder teilhydriert sein können (insbesondere Naphthalin, das durch ein bis vier C₁-C₆-Alkylgruppen substituiert ist) sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

Als Beispiele für bevorzugte unpolar-aprotische Lösungsmittel seien im einzelnen genannt: Octan, Isooctan, Nonan, Isononan, Decan, Isodecan, Undecan, Dodecan, Hexadecan und Octadecan; Cycloheptan, Cyclooctan, Methylcyclohexan, Dimethylcyclohexan, Trimethylcyclohexan, Ethylcyclohexan, Diethylcyclohexan, Propylcyclohexan, Isopropylcyclohexan, Dipropylcyclohexan, Butylcyclohexan, tert.-Butylcyclohexan, Methylcycloheptan und Methylcyclooctan; Toluol, o-, m- und p-Xylol, 1,3,5-Tri-

methylenbenzol (Mesitylen), 1,2,4- und 1,2,3-Trimethylenbenzol, Ethylenbenzol, Propylenbenzol, Isopropylenbenzol, Butylenbenzol, Isobutylenbenzol, tert.-Butylenbenzol und Cyclohexylenbenzol; Naphthalin, Decahydronaphthalin (Dekalin), 1- und 2-Methylnaphthalin, 1- und 2-Ethyl-
naphthalin; Kombinationen aus den zuvor genannten Lösungsmitteln, wie sie aus den
5 hochsiedenden, teil- oder durchhydrierten Fraktionen thermischer und katalytischer
Crackprozesse bei der Rohöl- oder Naphthaverarbeitung gewonnen werden können,
z.B. Gemische vom Exsol® Typ und Alkylenbenzolgemische vom Solvesso® Typ.

10 Besonders bevorzugte unpolar-aprotische Lösungsmittel sind Xylol (alle Isomere), Mesitylen und vor allem Toluol und Dekalin.

Beispiele für besonders geeignete polar-aprotische Lösungsmittel sind N,N-disubstituierte aliphatische Carbonsäureamide (insbesondere N,N-Di-C₁-C₄-alkyl-C₁-C₄-carbonsäureamide), stickstoffhaltige Heterocyclen, Trialkylamine (insbesondere Tri(C₃-C₆-
15 alkyl)amine) und aprotische Ether (insbesondere cyclische Ether, Diarylether und Di-C₁-C₆-alkylether von monomeren und oligomeren C₂-C₃-Alkylen glykolen, die bis zu 6 Alkylenoxeinheiten enthalten können, vor allem Diethylen glykoldi-C₁-C₄-alkylether).

Als Beispiele für bevorzugte polar-aprotische Lösungsmittel seien im einzelnen genannt: N,N-Dimethylformamid, N,N-Diethylformamid, N,N-Dimethylacetamid und N,N-Dimethylbutyramid; N-Methyl-2-pyrrolidon, Chinolin, Isochinolin, Chinaldin, Pyrimidin, N-Methylpiperidin und Pyridin; Tripropyl- und Tributylamin; Di- und Tetramethyltetrahydrofuran, Dioxan, Diphenylether, Diethylen glykoldimethyl-, -diethyl-, -dipropyl-,
-diisopropyl-, -di-n-butyl-, -di-sec.-butyl- und -di-tert.-butylether, Diethylen glykolmethylether, Triethylen glykoldimethyl- und -diethylether und Triethylen glykolmethylether, wobei Diethylen glykoldiethylether, Diphenylether und vor allem Diethylen glykoldimethylether besonders bevorzugt sind.

30 Besonders geeignete protische Lösungsmittel enthalten Amino- und Hydroxyfunktionen. Beispiele für bevorzugte protische Lösungsmittel sind Alkoholamine, insbesondere Mono-, Di- und Tri-C₂-C₄-alkoholamine, wie Mono-, Di- und Triethanolamin, wobei Ethanolamin besonders bevorzugt ist.

35 Die Lösungsmittelmenge beträgt in der Regel 50 bis 250 ml unpolar-aprotisches Lösungsmittel, 10 bis 50 ml polar-aprotisches Lösungsmittel bzw. 3 bis 50 ml protisches Lösungsmittel je g Perylen-3,4-dicarbonsäureimid II.

40 Als Base sind starke anorganische und organische alkali- oder erdalkalimetallhaltige Basen geeignet, wobei die alkalimetallhaltigen Basen besonders geeignet sind. Bevorzugte anorganische Basen sind Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide und -amide, bevorzugte organische Basen sind Alkali- und Erdalkalimetallalkoholate (insbesondere die C₁-C₁₀-Alkoholate, vor allem tert.-C₄-C₆-Alkoholate), Alkali- und Erdalkalimetall-

(phenyl)alkylamide (insbesondere die Bis(C₁-C₄-alkyl)amide) und Triphenylmethylmetallate. Besonders bevorzugt sind die Alkalimetallalkoholate. Bevorzugte Alkalimetalle sind Lithium, Natrium und Kalium, wobei Kalium ganz besonders bevorzugt ist. Besonders geeignete Erdalkalimetalle sind Magnesium und Calcium.

5

Als Beispiele für besonders bevorzugte Basen seien im einzelnen genannt: Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid; Lithiumamid, Natriumamid und Kaliumamid; Lithiummethylat, Natriummethylat, Kaliummethylat, Lithiummethylat, Natriumethylat, Kaliumethylat, Natriumisopropylat, Kaliumisopropylat, Natrium-tert.-butylat, Kalium-tert.-butylat, Lithium-(1,1-dimethyl)octylat, Natrium-(1,1-dimethyl)octylat und Kalium-(1,1-dimethyl)octylat; Lithiumdimethylamid, Lithiumdiethylamid, Lithiumdiisopropylamid, Natriumdiisopropylamid, Triphenylmethylolithium, Triphenylmethyllithium und Triphenylmethylkalium. Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Basen eingesetzt werden.

15

Ganz besonders bevorzugte Basen sind Lithiumdiisopropylamid, Natriummethylat, Natrium-tert.-butylat, vor allem Kaliummethylat und Kaliumhydroxid und insbesondere Kalium-tert.-butylat.

20

Bei Verwendung der Methylate und der Hydroxide sowie generell bei Verwendung von nichthalogenierten Edukten III empfiehlt sich zur Erhöhung der Reaktivität der Zusatz einer stickstoffhaltigen Hilfsbase mit geringer nucleophiler Wirkung. Geeignete Basen sind bei den Reaktionstemperaturen flüssige Alkylamine, insbesondere Tri-C₃-C₆-alkylamine, wie Tripropylamin und Tributylamin, Alkoholamine, insbesondere Mono-, Di- und Tri-C₂-C₄-alkoholamine, wie Mono-, Di- und Triethanolamin, und insbesondere heterocyclische Basen, wie Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylpiperidon, N-Methylmorpholin, N-Methyl-2-pyrrolidon, Pyrimidin, Chinolin, Isochinolin, Chinaldin und vor allem Diazabicyclononen (DBN) und Diazabicycloundecen (DBU). Selbstverständlich können auch Mischungen dieser Hilfsbasen verwendet werden.

30

Geeignete Einsatzmengen für die Hilfsbase liegen im Fall der halogenierten Edukte III im allgemeinen bei 1 bis 15 g, vorzugsweise bei 1 bis 5 g, je g Perylen-3,4-dicarbonsäureimid II und im Fall der nichthalogenierten Edukte III in der Regel bei 1 bis 60 g, bevorzugt bei 5 bis 30 g, je g Perylen-3,4-dicarbonsäureimid II. Von der Alkalimetallbase werden bei halogenierten Edukten III üblicherweise 2 bis 10 mol, insbesondere 2 bis 4 mol, je mol Perylen-3,4-dicarbonsäureimid II und bei nichthalogenierten Edukten III im allgemeinen 2 bis 20 mol, vorzugsweise 8 bis 20 mol, je mol Perylen-3,4-dicarbonsäureimid II, eingesetzt.

40

Die Alkalimetallbase kann in fester oder in gelöster Form eingesetzt werden. Wenn die Alkalimetallbase in Kombination mit einem unpolar-aprotischen Reaktionslösungsmittel verwendet wird, in dem sie nicht ausreichend löslich ist, kann sie in einem Alkohol, der

eine höhere Basenstärke als die Alkalimetallbase hat, gelöst werden. Geeignet sind vor allem tertiäre aliphatische Alkohole, die Arylsubstituenten enthalten können und insgesamt vier bis zwölf C-Atome aufweisen, z.B. tert.-Butanol, 2-Methyl-2-butanol (tert.-Amylalkohol), 3-Methyl-3-pentanol, 3-Ethyl-3-pentanol, 2-Phenyl-2-pentanol, 2,3-Dimethyl-3-pentanol, 2,4,4-Trimethyl-2-pentanol und 2,2,3,4,4-Pentamethyl-3-pentanol.

Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise bei 50 bis 210°C, bevorzugt bei 70 bis 180°C.

Insbesondere bei Abwesenheit einer Hilfsbase kann es vorteilhaft sein, zunächst eine Reaktionstemperatur im oberen Bereich zu wählen, um das Perylen-3,4-dicarbonsäureimid II in 9-Stellung zu deprotonieren. Die anschließende Kupplungsreaktion mit dem Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid III kann dann in der Regel bei niedrigerer Temperatur durchgeführt werden, was sich insbesondere bei Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimiden III mit basenlabilen Substituenten (z.B. Cyclohexyl) am Imidstickstoffatom empfiehlt.

Die Reaktionszeit beträgt in der Regel 1 bis 3 h bei halogenierten Edukten III und 2 bis 8 h bei nichthalogenierten Edukten III.

Verfahrenstechnisch geht man beim Einsatz nichthalogener Edukte III zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Man legt Perylen-3,4-dicarbonsäureimid II, Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid III und Base vor, gibt Lösungsmittel und gegebenenfalls Hilfsbase unter Schutzgas zu und erhitzt die Mischung die gewünschte Zeit unter Rühren und unter Schutzgas auf die gewünschte Reaktionstemperatur. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fällt man die Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimide I durch Zugabe von einem protischen Lösungsmittel, das die anderen Komponenten löst, z.B. von C₁-C₃-Alkoholen und insbesondere Wasser, aus. Man filtriert ab und wäscht mit einem der genannten Lösungsmittel, insbesondere mit einem der Alkohole.

Bei Verwendung halogener Edukte III kann man analog vorgehen. Man kann jedoch auch zunächst nur ein Gemisch von Perylen-3,4-dicarbonsäureimid II, Base, gegebenenfalls Hilfsbase sowie Lösungsmittel unter Rühren und Schutzgas auf eine Temperatur im Bereich von 120 bis 210°C erhitzen (Deprotonierung) und das Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid III anschließend, gegebenenfalls nach Absenken der Temperatur auf 50 bis 120°C, zugeben.

Gelegentlich kann es zweckmäßig sein, das Reaktionsprodukt einer Oxidation zu unterziehen. Dies kann am einfachsten durch Einblasen von Luftsauerstoff in die noch warme Reaktionsmischung geschehen. Es ist jedoch auch möglich, Oxidationsmittel,

wie vorzugsweise Wasserstoffperoxid, aber auch aldehydgruppenhaltige Zucker, z.B. Glukose, insbesondere nach der Reaktion zuzugeben.

- 5 Zur weiteren Reinigung kann man die Produkte I z.B. aus einem Gemisch von halogenierten Lösungsmitteln, wie Chloroform und Methylenchlorid, und Alkoholen, wie Methanol, Ethanol und Isopropanol, oder aus einem Carbonsäureamid, wie N-Methylpyrrolidon, umkristallisieren. Alternativ kann man auch eine Säulenchromatographie an Kieselgel unter Verwendung von Methylenchlorid oder Aceton als Eluens vornehmen.
- 10 Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimide I in guten Ausbeuten (in der Regel von 50 bis 80% bei Einsatz halogenierter Edukte III und 25 bis 70% bei Einsatz nichthalogener Edukte III) und hohen Reinheiten (üblicherweise 95 bis 99%) auf wirtschaftliche Weise in einem Schritt hergestellt werden. Sowohl an den Imidstickstoffatomen symmetrisch als auch un-
- 15 symmetrisch substituierte Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimide I sind auf vorteilhafte Weise zugänglich.

Beispiele

20 Beispiel 1 bis 7

- Eine Mischung aus 10 mmol des Perylen-3,4-dicarbonsäureimids II, x ml des Lösungsmittels L und gegebenenfalls b g Diazabicycloundecen (DBU) als Hilfsbase wurde unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre auf $T_1^\circ\text{C}$ erwärmt, in 30 min mit insgesamt m mmol der Base B (Beispiel 1 bis 6: B gelöst in 100 ml 2-Methylbutanol; Beispiel
- 25 7: B als Feststoff) versetzt. Nach einer Nachrührzeit von t_1 h bei $T_1^\circ\text{C}$ und Abkühlen auf $T_2^\circ\text{C}$ wurden bei dieser Temperatur portionsweise in 30 min insgesamt 150 ml einer Lösung von 15 mmol (Beispiel 5: 18 mmol) des 4-Bromnaphthalimids III im Lösungsmittel L zugegeben.

- 30 Nach einer Nachrührzeit von t_2 h bei $T_2^\circ\text{C}$ unter Luft, Abkühlen auf Raumtemperatur und gegebenenfalls Zugabe von 300 ml Methanol zur vollständigen Ausfällung wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert, nacheinander mit kaltem Lösungsmittel L, Petroläther und Methanol bis zum farblosen Ablauf gewaschen und bei 100°C im Vakuum
- 35 getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt aus Beispiel 1 bis 4 sowie 6 und 7 einer Säulenchromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid als Eluens und das Rohprodukt aus Beispiel 5 einer fraktionierten Kristallisation aus Schwefelsäure unterzogen.

- 40 Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Dabei bedeuten:

- IIa: N-(2,6-Diisopropylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid
- IIb: N-Methylperylene-3,4-dicarbonsäureimid
- 5 IIc: N-Cyclohexylperylene-3,4-dicarbonsäureimid
- IIIa: 4-Brom-N-(2,6-diisopropylphenyl)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid
- IIIb: 4-Brom-N-cyclohexylnaphthalin-1,8-dicarbonsäureimid
- IIIc: 4-Brom-N-methylnaphthalin-1,8-dicarbonsäureimid
- B1: Kalium-tert.-butylat
- 10 B2: Kaliummethyllat
- B3: Kaliumhydroxid
- DGDME: Diethylenglykoldimethylether

Tabelle

Bsp.	Edukt II	x [ml]	Lsgm. L	DBU b [g]	T ₁ [°C]	m [mmol]	Base B	t ₁ [h]	T ₂ [°C]	Edukt III	t ₂ [h]	Ausbeute [g] / [%]	Reinheit [%]	Smp. [°C]	Aussehen
1	IIa	800	Dekalin	-	160	40	B1	0,5	100	IIIa	1	4,9 / 58	>98	>300	schwarzblau, kristallin
2	IIa	800	Dekalin	-	160	40	B1	-	90	IIIb	0,5	4,9 / 64	>98	>300	dunkelblau, mikrokristallin
3	IIa	800	Dekalin	15	165	25	B1	0,25	100	IIIc	1	4,9 / 71	>95	>300	schwarzblau, kristallin
4	IIb	100	Diphenyl- ether	10	180	30	B2	0,5	80	IIIb	0,5	4,2 / 68	>95	>300	dunkelblau, amorph
5	IIb	75	DGDME	10	180	30	B1	0,25	100	IIIc	2	4,0 / 73	>90	>300	schwarz, kristallin
6	IIc	700	Dekalin	-	160	40	B1	0,25	80	IIIb	0,5	3,7 / 55	>98	>300	dunkelblau, amorph
7	IIc	50	DGDME	12	150	40	B3	0,5	80	IIIc	1	3,8 / 62	>95	>300	schwarzblau, mikrokristallin

Beispiel 8

10 mmol N-(2,6-Diisopropylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid, 40 mmol N-(2,6-Diisopropylphenyl)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid und 0,2 mol Natrium-tert.-butylat wurden unter Stickstoff in 30 ml Diazabicyclononen (DBN) und 25 ml Diethylenglykoldimethylether gelöst und auf 130°C erwärmt.

Nach dreistündigem Rühren bei dieser Temperatur und Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf 100 ml Wasser gegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert und solange mit Ethanol gewaschen, bis das Filtrat rötlich ablief. Nach Umkristallisieren in einem Chloroform/Ethanol-Gemisch wurden 3,5 g blaues Produkt erhalten, was einer Ausbeute von 42% entspricht.

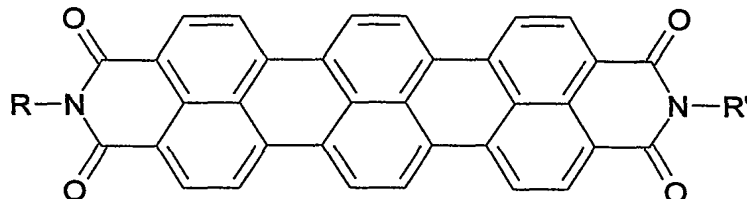
Beispiel 9

Es wurde analog zu Beispiel 8 vorgegangen, jedoch wurden 0,4 mol Natrium-tert.-butylat und 60 ml DBU sowie anstelle von Diethylenglykoldimethylether 50 ml Ethanolamin eingesetzt, und die Reaktionszeit betrug 6h.

Es wurden 2,3 g Produkt erhalten, was einer Ausbeute von 28% entspricht.

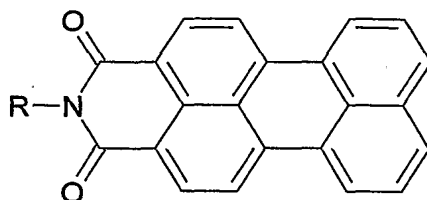
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimiden der allgemeinen Formel I

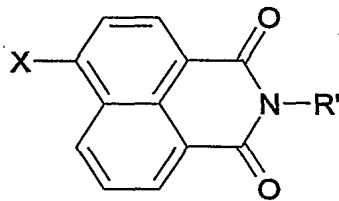


in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 10 R, R' unabhängig voneinander Wasserstoff;
C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, Aryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 15 C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen und/oder das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 20 Aryl oder Hetaryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, Halogen, -CONHR² und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Cyano substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 25 R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;
R² Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Carboxy oder Cyano substituiert sein kann,
- 30 dadurch gekennzeichnet, daß man ein Perylen-3,4-dicarbonsäureimid der allgemeinen Formel II



in Gegenwart eines basenstabilen, hochsiedenden, organischen Lösungsmittels und einer alkali- oder erdalkalimetallhaltigen Base mit einem Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid der allgemeinen Formel III



III

5

in der X Wasserstoff, Brom oder Chlor bedeutet, umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Lösungsmittel ein aprotisches organisches Lösungsmittel einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Lösungsmittel ein polar-protisches organisches Lösungsmittel einsetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Lösungsmittel ein unpolar-protisches Lösungsmittel einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Lösungsmittel ein protisches Lösungsmittel einsetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Lösungsmittel ein Amino- und Hydroxyfunktionen enthaltendes Lösungsmittel einsetzt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Base eine starke anorganische oder organische alkalimetallhaltige Base einsetzt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Base ein Alkalimetallalkoholat einsetzt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man eine stickstoffhaltige Base mit geringer nucleophiler Wirkung zusätzlich als Hilfsbase einsetzt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei 50 bis 210°C vornimmt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D221/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>HOLTRUP F O ET AL: "TERRYLENIMIDES: NEW NIR FLUORESCENT DYES" CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, VCH PUBLISHERS, US, vol. 3, no. 2, 1997, pages 219-225, XP000931226 ISSN: 0947-6539 cited in the application schemes; compounds 4a-4c; page 219, last paragraph - page 221, column 1</p> <p style="text-align: center;">----- --/--</p>	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 May 2005

Date of mailing of the international search report

17/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hanisch, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000378

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WEIL TANJA ET AL: "Synthesis and characterization of dendritic multichromophores based on rylene dyes for vectorial transduction of excitation energy" CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, VCH PUBLISHERS, US, vol. 10, no. 6, 2004, pages 1398-1414, XP002316375 ISSN: 0947-6539 page 1400, line 27 - line 39; figure 1a -----	1-10
A	LANGHALS H ET AL: "A Two-Step Synthesis of Quaterrylenetetracarboxylic Bisimides-Novel NIR Fluorescent Dyes" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 36, no. 36, 4 September 1995 (1995-09-04), pages 6423-6424, XP004027248 ISSN: 0040-4039 the whole document -----	1-10
A	DE 195 12 773 A1 (LANGHALS, HEINZ, PROF. DR., 85521 OTTOBRUNN, DE) 10 October 1996 (1996-10-10) page 2, line 34 - page 3, line 54; claims 1-12 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/000378

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19512773	A1	10-10-1996	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D221/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>HOLTRUP F O ET AL: "TERRYLENIMIDES: NEW NIR FLUORESCENT DYES"</p> <p>CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, VCH PUBLISHERS, US,</p> <p>Bd. 3, Nr. 2, 1997, Seiten 219-225, XP000931226</p> <p>ISSN: 0947-6539</p> <p>in der Anmeldung erwähnt</p> <p>schemes; compounds 4a-4c; page 219, last paragraph - page 221, column 1</p> <p>-----</p> <p>-/--</p>	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Mai 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hanisch, I

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	WEIL TANJA ET AL: "Synthesis and characterization of dendritic multichromophores based on rylene dyes for vectorial transduction of excitation energy" CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL, VCH PUBLISHERS, US, Bd. 10, Nr. 6, 2004, Seiten 1398-1414, XP002316375 ISSN: 0947-6539 Seite 1400, Zeile 27 – Zeile 39; Abbildung 1a	1-10
A	----- LANGHALS H ET AL: "A Two-Step Synthesis of Quaterrylenetetracarboxylic Bisimides–Novel NIR Fluorescent Dyes" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 36, Nr. 36, 4. September 1995 (1995-09-04), Seiten 6423-6424, XP004027248 ISSN: 0040-4039 das ganze Dokument	1-10
A	----- DE 195 12 773 A1 (LANGHALS, HEINZ, PROF. DR., 85521 OTTOBRUNN, DE) 10. Oktober 1996 (1996-10-10) Seite 2, Zeile 34 – Seite 3, Zeile 54; Ansprüche 1-12 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000378

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19512773	A1	10-10-1996	KEINE